

Einfluß des Wärme- und Stoffübergangs auf den Umsatz in chemischen Reaktoren

Mewes, Dieter

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1988 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.197-215



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Einfluß des Wärme- und Stoffübergangs auf den Umsatz in chemischen Reaktoren

Von **Dieter Mewes**, Universität Hannover

Die chemische Industrie schenkte dem durchströmten Rohrreaktor in den letzten Jahrzehnten besondere Aufmerksamkeit. Dies gilt sowohl für Anwendungen zum Zwecke der Synthese chemischer Produkte als auch für Anwendungen zum Zersetzen umweltschädigender Substanzen in den Abgasen von Automobilen und konventionell betriebenen Kraftwerken. Der Rohrreaktor unterscheidet sich von anderen Reaktorformen durch seine einfache Geometrie. Die in ihm ablaufenden Transportvorgänge sind theoretischen Beschreibungen zugänglich. Die stoffliche Umwandlung findet in Rohrreaktoren entweder homogen im Strömungsfeld verteilt oder an der Grenzfläche zweier Phasen statt. Im letzteren Fall spricht man von einer heterogenen Reaktion. Von technischer Bedeutung sind besonders die Reaktionen, die an einer gasförmig-festen Phasengrenzfläche, d.h. der Rohrwand, ablaufen. Wirkt die feste Phase lediglich als Reaktionsmittler, so wird der Umwandlungsprozeß als heterogene katalytische Reaktion bezeichnet.

Die chemische Reaktion wird stets von einem Energieumsatz begleitet, so daß der Stoffumsatz nur in Sonderfällen unter isothermen Bedingungen stattfindet. Darüber hinaus führt der Stoffumsatz meist zu einer Molzahlvermehrung oder -verminderung. Die Nichtäquimolarität und die Temperaturänderung beeinflussen das Strömungsfeld im Reaktor. Dieses beeinflußt seinerseits den Stoff- und Wärmeaustausch.

In der Vergangenheit sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, den Stoffumsatz im Rohrreaktor zu berechnen. Es wurden allerdings stets einschränkende Annahmen getroffen. In den meisten Untersuchungen wurden isotherme Betriebsbedingungen und äquimolare nicht umkehrbare Reaktionen vorausgesetzt. Im Rahmen der durchgeführten theoretischen Untersuchungen [1] wird auf diese Einschränkungen verzichtet. Es wird dargestellt welchen Einfluß

- eine nichtäquimolare heterogene Reaktion
- das chemische Gleichgewicht
- der fluiddynamische Einlauf
- eine Beheizung oder Kühlung
- temperaturabhängige Transportkoeffizienten
- Zünderscheinungen exothermer Reaktionen

auf den Stoffumsatz in laminar mit Gasen durchströmten Reaktoren haben.

1. Gleichungen für die Transportvorgänge

Die Transportvorgänge im Rohrreaktor werden durch die Bilanzgleichungen für Stoff, Wärme und Impuls betrieben. Entwickeln lassen sich diese aus den entsprechen-

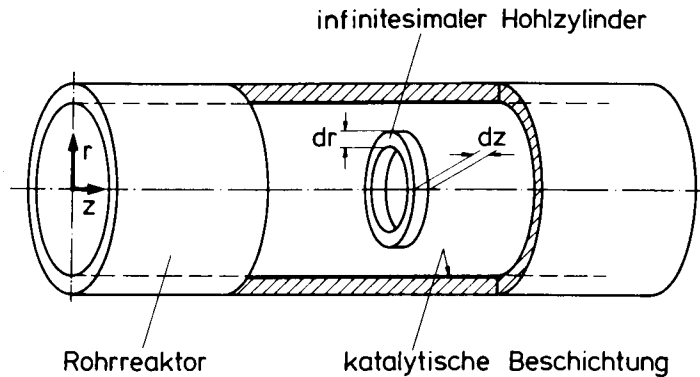


Bild 1:

Der Hohlzylinder als infinitesimaler Bilanzraum

den Bilanzen für ein differentielles Volumenelement, das für die Untersuchung einer Rohrströmung sinnvollerweise die Form eines Hohlzylinders hat. Es ist im Bild 1 dargestellt.

Den Bilanzgleichungen liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

- es hat sich ein stationärer Betriebszustand im Rohrreaktor eingestellt,
- das System ist axialsymmetrisch,
- die Strömung ist laminar,
- das Gas besteht nur aus den beiden Komponenten A und B,
- Zustandsänderungen des Gases können durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden,
- die chemische Reaktion findet ausschließlich an der Rohrwand statt (heterogene Reaktion),
- es gilt das Fick'sche und Fourier'sche Gesetz für Diffusion bzw. Wärmeleitung, sowie das Newton'sche Schubspannungsgesetz,
- Energietransport durch Strahlung wird vernachlässigt,
- Thermodiffusion und Diffusionsthermik werden nicht berücksichtigt,
- die Rohrwand ist dünn, so daß axiale Wärmeleitung in ihr vernachlässigt wird.

Die Bilanzgleichungen sind partielle Differentialgleichungen des elliptischen Typs. Ihre numerische Lösung erfordert einen hohen Aufwand an Rechenzeit und Speicherkapazität. Eine Größenordnungsabschätzung zeigt, daß unter bestimmten Voraussetzungen eine Reihe von Termen in den Differentialgleichungen von untergeordneter Bedeutung sind.

Durch die Vernachlässigung des axialen molekularen Transportes entfallen die Terme, die die zweite Ableitung in axialer Richtung enthalten. Dadurch wird der zu ihrer Lösung notwendige Rechenaufwand erheblich reduziert.

Das Gleichungssystem besteht aus der Kontinuitätsgleichung,

$$\varrho \frac{\partial w_z}{\partial z} + w_z \frac{\partial \varrho}{\partial z} + \varrho \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r \varrho}{r} + w_r \frac{\partial \varrho}{\partial r} = 0, \quad (1)$$

die sich aus der Massenbilanz am Volumenelement ergibt. In Gl. (1) bedeuten ϱ die Dichte des Gasgemisches, w_r und w_z die Komponenten der Geschwindigkeit in Richtung der Koordinaten r und z .

Die Bilanzierung des Massenstromes der Komponente A ergibt unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung die Stofftransportgleichung

$$\begin{aligned} \varrho w_z \frac{\partial \xi_A}{\partial z} + \varrho w_r \frac{\partial \xi_A}{\partial r} - \varrho D \frac{\partial^2 \xi_A}{\partial r^2} - \frac{\varrho D}{r} \frac{\partial \xi_A}{\partial r} \\ - \varrho \frac{\partial \xi_A}{\partial r} \frac{\partial D}{\partial r} - D \frac{\partial \xi_A}{\partial r} \frac{\partial \varrho}{\partial r} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

In Gl. (2) bedeutet ξ_A den Massenbruch der Komponente A. Es gilt

$$\xi \equiv \varrho_A / (\varrho_A + \varrho_B) \text{ und } \xi_A + \xi_B = 1.$$

Die Energietransportgleichung lautet

$$\begin{aligned} \varrho w_z \left(\xi_A c_{pA} + \xi_B c_{pB} \right) \frac{\partial T}{\partial z} + \varrho w_r \left(\xi_A c_{pA} + \xi_B c_{pB} \right) \frac{\partial T}{\partial r} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \\ - \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\partial T}{\partial r} \frac{\partial \lambda}{\partial r} - \varrho D \left(c_{pA} - c_{pB} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \frac{\partial \xi_A}{\partial r} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

In Gl. (3) bedeuten T die Temperatur, c_p die spezifischen Wärmen der Komponenten A und B, λ den Wärmeleitkoeffizienten des Gemisches und D den Diffusionskoeffizienten, der vereinfachend für beide Komponenten gleich und als konzentrationsunabhängig angenommen wird.

Impulsbilanzen in axialer und radialer Richtung führen auf die Bewegungsgleichungen. Wird die axiale Koordinate z positiv für aufwärts gerichtete Strömungen angenommen, so ergibt sich mit den beschriebenen Vereinfachungen für die axiale Komponente

$$\varrho w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} + \varrho w_r \frac{\partial w_z}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial z} + \varrho g - \eta \frac{\partial^2 w_z}{\partial r^2} - \frac{\eta}{r} \frac{\partial w_z}{\partial r} - \frac{\partial w_z}{\partial r} \frac{\partial \eta}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

die radiale Komponente

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0. \quad (5)$$

Es bedeuten g die Erdbeschleunigung, η die Viskosität des Gasgemisches und p den statischen Druck.

In den theoretischen Untersuchungen wurde den Auswirkungen einer nicht-äquimolaren Reaktion und einer damit verbundenen Temperaturänderung im Reaktor besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Eine Molekülvermehrung oder -verminderung durch die chemische Reaktion führt nach dem Satz von Avogadro zur Änderung des

statischen Druckes oder der Dichte des strömenden Gases. Die gleichen Auswirkungen hat eine Temperaturänderung im Reaktor, wie sie z.B. durch eine Beheizung, Kühlung oder die Wärmetönung der Reaktion verursacht wird. Der Zusammenhang zwischen Dichte, Temperatur und Druck wird für ideale Gase durch das ideale Gasgesetz beschrieben. Es lautet für ein Zweikomponentengemisch

$$p = \left(\xi_A + (1 - \xi_A) \frac{\mu_A}{\mu_B} \right) \frac{\rho}{\mu_A} R_g T. \quad (6)$$

Die Komponente B entsteht durch eine heterogene umkehrbare chemische Reaktion aus der Komponente A gemäß der Bruttoumsatzgleichung



Durch Stöchiometriefaktoren $\varnothing \neq 1$ werden nichtäquimolare Reaktionen beschrieben. Eine nichtäquimolare Reaktion führt zu einer Änderung der Molekülzahl ohne Änderung der Gesamtmasse. Folglich läßt sich durch den Stöchiometriefaktor auch das Verhältnis der Molmassen der beiden an der Reaktion beteiligten Komponenten beschreiben. Es gilt

$$\varnothing = \frac{\mu_A}{\mu_B}. \quad (8)$$

Die Nichtäquimolarität der Reaktion wird somit durch die Zustandsgleichung berücksichtigt.

Da sich die Untersuchungen auf heterogene Reaktionen beschränken, für die die Rohrwand lediglich eine katalytische Funktion erfüllt, wird der Reaktionsmassenstrom der Gaskomponente A gleich dem Produktmassenstrom der Komponente B. Darüber hinaus soll durch die Rohrwand kein Massenstrom zu- oder abgeführt werden. Durch jeden Strömungsquerschnitt tritt somit der gleiche Massenstrom. Dieses läßt sich ausdrücklich durch die Gleichung

$$\int_{r=0}^R \frac{\partial (w_z \varrho r)}{\partial z} dr = 0. \quad (9)$$

Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt für wählbare über den Eintrittsquerschnitt des Rohrreaktors konstante Temperaturen und Konzentrationen sowie parabolische und kolbenförmige Geschwindigkeitsprofile.

An der Rohrwand wird weder Masse gespeichert noch freigesetzt. Auch ist sie für Massenströme undurchlässig. In axialer Richtung wird an der Rohrwand aufgrund der Haftbedingung und der vernachlässigten axialen Diffusion keine Masse transportiert. Eine Bilanz der Massenströme an der Rohrwand führt auf

$$\dot{m}_A - \dot{m}_B = 0. \quad (10)$$

Reaktions- und Produktmassenstromdichte sind entgegengesetzt gleich. Die mittlere radiale Massengeschwindigkeit w_r ist

$$w_r \equiv \frac{\sum_i Q_i w_{ri}}{\sum_i Q_i} = \frac{\sum_i \dot{m}_i}{\sum_i Q_i}. \quad (11)$$

Darin bedeuten w_{ri} die individuelle Geschwindigkeit der Komponente i . Am Reaktionsort ist die mittlere radiale Massengeschwindigkeit

$$z \geq 0 \quad r = R \quad w_r = \frac{\dot{m}_A - \dot{m}_B}{Q_A + Q_B} = 0. \quad (12)$$

Die Randbedingung für die Konzentration an der Rohrwand wird durch die nichtäquimolare umkehrbare katalytische Reaktion festgelegt. Die Komponente A bzw. das in den Reaktor eintretende Komponentengemisch

$$\sum_{(i)} v_i A_i$$

gelangt an die Rohrwand. Es zerfällt in \emptyset Mole der Komponente B, bzw. das Komponentengemisch

$$\sum_{(j)} v_{bj} B_j$$

der Reaktionsprodukte. Diese Reaktion erfolgt an der katalatisch wirksamen Rohrinnenwand gemäß der Bruttoumsatzgleichung



oder

$$\sum_{(i)} v_i A_i \rightleftharpoons \sum_{(j)} v_{bj} B_j. \quad (14)$$

Die Reaktion ist nichtäquimolar und umkehrbar. Die Reaktionsprodukte gelangen durch Diffusion und Konvektion zurück in die Kernströmung.

Die umgewandelte Massenstromdichte ergibt sich unter Anwendung des Potenzansatzes. Es gilt

$$\dot{m}_{A,R} = k \xi_A^n Q^n / \mu_A^{(n-1)} - k_b \xi_B^m Q^m \mu_A / \mu_B^m. \quad (15)$$

Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist bekannt als Massenwirkungskonstante

$$K = \frac{k_b}{k}. \quad (16)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten und somit auch die Massenwirkungskonstante sind Funktionen von Druck und Temperatur. Da die Druckabhängigkeit nur gering ist und im Reaktor nur geringe Druckänderungen zu erwarten sind, soll hier nur die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Diese läßt sich für die Geschwindigkeitskonstanten durch das Arrheniusgesetz

$$k_i = k_{fi} e^{-\frac{E_i}{TR}} \quad (17)$$

darstellen. Der an der Rohrwand umgesetzte Massenstrom muß durch molekulare oder konvektive Transportprozesse an den Reaktionsort herangeführt werden. Da unmittelbar an der Rohrwand die konvektiven Transportgeschwindigkeiten w_z und w_r Null sind und in axialer Richtung keine Diffusionsströme berücksichtigt werden, muß die reagierende Massenstromdichte gleich der radialen Diffusionsstromdichte sein

$$\dot{m}_{A,D} = -\varrho D \frac{\partial \xi_A}{\partial r}. \quad (18)$$

Gleichsetzen der beiden Massenstromdichten nach Gl. (15) und (18) ergibt für

$$z \geq 0 \quad r = R \quad D \frac{\partial \xi_A}{\partial r} + k \xi_A^n (\varrho/\mu_A)^{(n-1)} - k_b \xi_B^m (\varrho/\mu_B)^{(m-1)} = 0 \quad (19)$$

die Randbedingung für den Massenbruch der Komponente A an der Rohrwand. Die Nichtäquimolarität der Reaktion wird durch das ideale Gasgesetz nach Gl. (6) zur Beschreibung der Dichte an der Rohrwand berücksichtigt. Die Randbedingung für die Temperatur an der Rohrwand wird durch die Beheizung bzw. Kühlung des Reaktors und die durch die Reaktion hervorgerufene Enthalpiestromdichte bestimmt. Da an der Rohrwand keine axialen Transportprozesse und kein radialer konvektiver Transport stattfinden, lautet die Bilanz der Wärmeströme an der Rohrwand

$$\dot{q}_{\lambda,w} + \dot{q}_{\lambda,G} + \dot{q}_R = 0. \quad (20)$$

Darin repräsentiert

$$\dot{q}_{\lambda,w} = \frac{\lambda_w}{R} \frac{T_a - T}{\ln \frac{R+d}{R}} \quad (21)$$

den Wärmestrom durch die Reaktorwand für eine vorgegebene Temperatur T_a an der Rohraußenwand. Diese Temperatur kann als beliebige Funktion der Reaktorlänge vorgegeben werden. Der molekulare Wärmetransport in die Gasströmung ergibt sich zu

$$\dot{q}_{\lambda,G} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (22)$$

Der Stoffumsatz durch eine Reaktion ist in der Regel mit einem Wärmeumsatz verbunden. Der Reaktionswärmestrom beträgt

$$\dot{q}_R = (h_A - h_B) \dot{m}_{A,R}. \quad (23)$$

Ist die spezifische Enthalpie der Komponente B geringer als die der Komponente A, so wird bei der Umwandlung der Komponente A in die Komponente B Wärme freigesetzt. Die Reaktion $A \rightarrow \emptyset B$ ist exotherm.

2. Lösung des Gleichungssystems

Die beschriebenen Gleichungen bilden ein System parabolischer nichtlinearer partieller Differentialgleichungen. Sie werden durch ein implizites Differenzverfahren gelöst. Dazu werden die partiellen Ableitungen durch Differenzenquotienten an diskreten Stützstellen ersetzt. Entscheidend für die Genauigkeit des Differenzenverfahrens sind unter anderem die Abstände dieser Stützstellen, die sogenannten Schrittweiten in den beiden interessierenden Raumrichtungen. Je kleiner diese sind, desto besser stimmen die Differenzenausdrücke mit den Differentialausdrücken überein und desto geringer ist der zu erwartende Fehler. Andererseits erhöht sich mit kleiner werdenden Schrittweiten die Zahl der Stützstellen, an denen die Lösung des Differentialgleichungssystems ermittelt wird und somit die Rechenzeit. Eine enge Schrittweite ist besonders in den Bereichen des Lösungsgebietes wünschenswert, in denen steile Gradienten der Transportgrößen auftreten. Dieses ist am Rohreintritt und an der Rohrwand zu erwarten. Auf Grund dieser Überlegungen wird eine nichtäquidistante Verteilung der Stützstellen gewählt.

3. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Da der Reaktor zur Stoffumwandlung eingesetzt wird, interessiert den Ingenieur vornehmlich der Einfluß einzelner Parameter auf den Stoffumsatz. Im Mittelpunkt der folgenden Betrachtungen soll deshalb das Konzentrationsfeld stehen. Das Temperatur- und das Strömungsfeld sollen nur in Hinblick auf ihre Bedeutung für den Stoffumsatz untersucht werden. Auch sollen die Einflußgrößen, die in bekannten Forschungsarbeiten [2 bis 13] ausgiebig diskutiert wurden, in dieser Darstellung nur eine untergeordnete Rolle spielen. In nahezu allen Untersuchungen wurde bisher die Beeinflussung des Strömungsfeldes durch die Reaktion oder durch eine Temperaturänderung ausgeschlossen. Die bekannten Ergebnisse sind deshalb nur auf isotherm betriebene Reaktoren anwendbar, in denen eine äquimolare Reaktion stattfindet. Die Einflüsse einer nichtäquimolaren Reaktion sowie einer Temperaturänderung bilden daher die Schwerpunkte der vorliegenden Darstellung. Dabei wird in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 zunächst von einer konstanten Wandtemperatur des Reaktors ausgegangen, die gleich der Eintrittstemperatur des Gasgemisches ist.

3.1 Einfluß der Nichtäquimolarität der chemischen Reaktion auf den Stoffumsatz

Die meisten chemischen Reaktionen sind mit einer Änderung der Zahl der Moleküle verbunden. Derartige nichtäquimolare Reaktionen führen ebenso wie Temperaturänderungen im Reaktor zu Dichteänderungen in der Gasströmung. Aus der Kontinuitätsgleichung folgt, daß eine lokale Dichteänderung eine Änderung der Axial- und Radialgeschwindigkeit bewirkt. Die nichtäquimolare Reaktion hat die Funktion einer Volumenquelle oder -senke und beeinflusst dadurch das Strömungsfeld und den Stoffumsatz. Für den Fall des isotherm betriebenen Reaktors, in dem eine nichtäquimolare nicht umkehrbare heterogene Reaktion stattfindet, sind in **Bild 2** die Verläufe des über

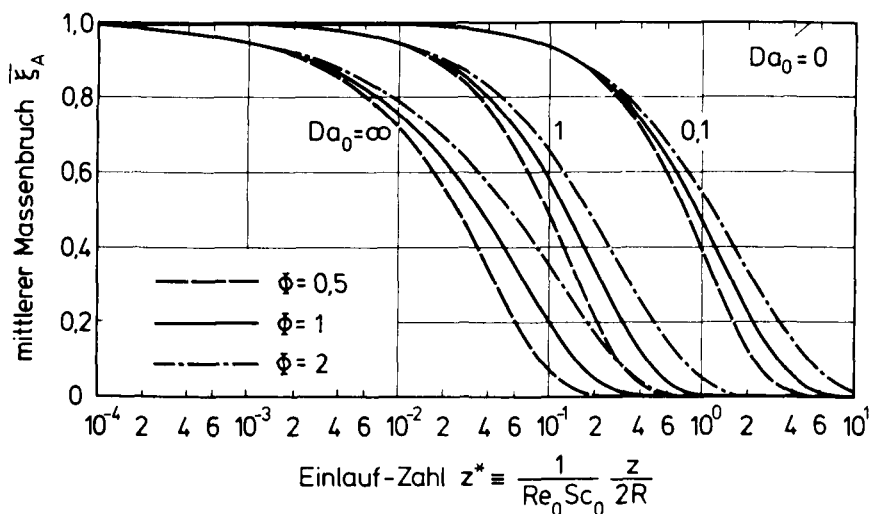


Bild 2:

Der mittlere Massenbruch als Funktion der Einlauf-Zahl
 Parameter: Damköhler-Zahl Da_0 , Stöchiometriefaktor

den Rohrquerschnitt gemittelten Massenbruchs der Komponente A als Funktion der dimensionslosen Reaktorlänge für verschiedene Werte des Stöchiometriefaktors Φ und der Damköhler-Zahl Da_0 dargestellt. Wie schon die vorausgegangenen Überlegungen zeigten, wird der Stoffumsatz von der Volumenstromänderung beeinflusst, die infolge der ablaufenden Reaktion eintritt.

Die dimensionslose Reaktorlänge wird auch als Einlauf-Zahl bezeichnet. Sie lautet

$$z^* \equiv \frac{1}{Re_0 Sc_0} \frac{z}{2R} \quad (24)$$

und enthält neben der Koordinate in Richtung der Rohrachse nur Größen, die von den Parametern am Reaktoreintritt abhängen und sich längs des Reaktors nicht ändern. Es bedeuten

$$Re_0 \equiv \frac{w_{z0} 2R \varrho_0}{\eta_0} \quad \text{die Reynolds-Zahl,} \quad (25)$$

$$Sc_0 \equiv \eta_0 / (\varrho_0 D_0) \quad \text{die Schmidt-Zahl,} \quad (26)$$

$$Da_0 \equiv \frac{k_0 \varrho_0^{n-1} R}{D_0 \mu_A^{n-1}} \quad \text{die Damköhler-Zahl} \quad (27)$$

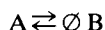
für die Reaktion $A \rightarrow \emptyset B$. w_{z0} ist die axiale Geschwindigkeit, ϱ_0 die Dichte, η_0 die Viskosität, D_0 der Diffusionskoeffizient der Komponente A und μ_A deren Molmasse, jeweils als über den Eintrittsquerschnitt des Rohrreaktors gemittelte Parameter.

Findet in dem Rohrreaktor eine volumenvermehrende Reaktion mit $\varnothing > 1$ statt, so wird für einen gewünschten Stoffumsatz ein längerer Reaktor benötigt als für eine äquimolare Reaktion. Unter gleichen Eintrittsbedingungen läßt sich ein entsprechender Umsatz für eine volumenvermindernde Reaktion $\varnothing < 1$ in einem kürzeren Reaktor erzielen. Die Ursache hierfür ist in Änderungen der Axial- und Radialgeschwindigkeiten zu suchen.

Rechnungen mit Stöchiometriefaktoren $0,5 < \varnothing < 2$ ergeben, daß der konvektive radiale Massentransport lediglich für große Damköhler-Zahlen und kleine Werte der Einlauf-Zahl örtlich maximal 13% des diffusiven Transportes beträgt. In der Regel liegt der Wert weit unter 10%. Selbst im Fall von Reaktionen, die zu einer Volumenänderung um den Faktor 3 führen, beträgt das Verhältnis der radialen Massenströme weniger als 10%, in lokalen Extremfällen ca. 18%. Die Radialgeschwindigkeit, verursacht durch eine nichtäquimolare Reaktion, hat somit nur einen unbedeutenden Einfluß auf den Stoffumsatz.

3.2 Der Einfluß des chemischen Gleichgewichtes auf den Stoffumsatz

Sehr viele chemische Reaktionen verlaufen umkehrbar. Es soll daher angenommen werden, daß die Reaktion



in beiden Richtungen verlaufen kann. Die Komponente A zerfällt in \varnothing Moleküle der Komponente B und wird gleichzeitig aus diesen Molekülen gebildet. Zwischen diesen Teilreaktionen stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, wenn die Bildungsgeschwindigkeit gleich der Zerfallgeschwindigkeit ist.

Im Folgenden soll der Einfluß des chemischen Gleichgewichts auf den Stoffumsatz für eine isotherme äquimolare Reaktion beschrieben werden, die in beiden Reaktionsrichtungen 1. Ordnung ist. Für diesen Fall ist in **Bild 3** der Verlauf des mittleren Massenbruches der Komponente A als Funktion der Einlauf-Zahl für verschiedene Werte der Damköhler-Zahl Da_0 und der dimensionslosen Massenwirkungskonstanten dargestellt. Für sehr große Reaktorlängen nimmt der mittlere Massenbruch die Gleichgewichtskonzentration an.

Die Gleichgewichtskonzentration ist dann nur eine Funktion der dimensionslosen Massenwirkungskonstanten. Mit steigenden Werten der Massenwirkungskonstanten verlagert sich das Gleichgewicht der Reaktion mehr auf die Seite der Komponente A. Eine weitere Folge der Rückbildungsreaktion wäre ein langsamerer Umsatz der Komponente A im Reaktor.

Der Einfluß der Rückreaktion auf den Umsatz der Komponente A ist dann besonders ausgeprägt, wenn am Reaktionsort eine große Konzentration der Komponente B vorliegt. Dieses ist für große Werte der Damköhler-Zahl schon im Bereich kleinerer Werte der Einlauf-Zahl der Fall. Der den Umsatz verzögernde Einfluß der Rückreaktion ist daher für große Werte der Damköhler-Zahl besonders ausgeprägt.

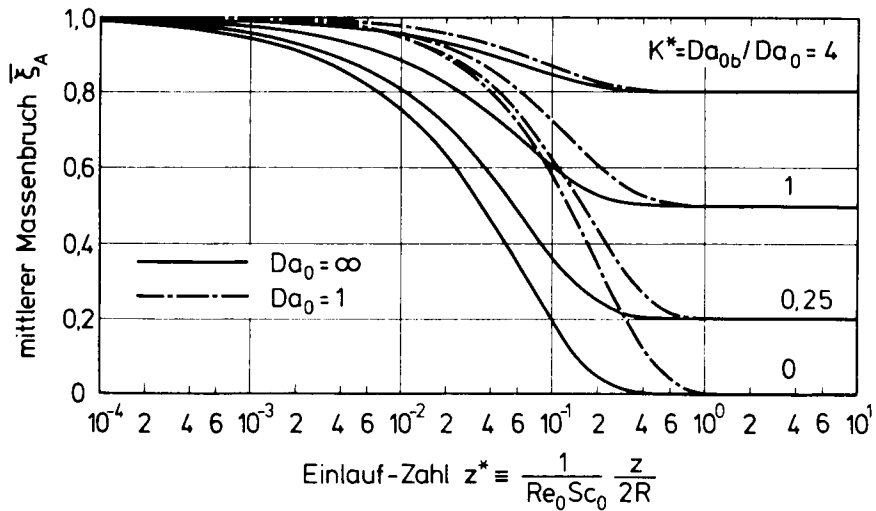


Bild 3:

Der mittlere Massenbruch als Funktion der Einlauf-Zahl
 Parameter: Damköhler-Zahl Da_0 , Massenwirkungskonstante K^*

Im **Bild 3** bedeutet

$$Da_{0b} \equiv \frac{k_{b0} Q_0^{m-1} R}{D_0 \mu_B^{m-1}} \quad \text{die Damköhler-Zahl} \quad (28)$$

der Rückreaktion $A \leftarrow \emptyset B$, welche mit den gemittelten Stoffwerten im Eintrittsquerschnitt des Reaktors zu berechnen ist.

3.3 Chemische Reaktion im Bereich des fluiddynamischen Einlaufs

Der Mehrzahl der Forschungsarbeiten, die die Untersuchung des Stoffumsatzes im Rohreaktor zum Inhalt haben, liegt die Annahme eines fluiddynamisch ausgebildeten Geschwindigkeitsprofils zu Grunde. In den vorausgegangenen Abschnitten wurden bereits Veränderungen der Strömung bedingt durch die heterogene Reaktion berücksichtigt. Vorausgesetzt wurde allerdings, daß das Geschwindigkeitsprofil im Eintrittsquerschnitt eine parabolische Form besaß. Nun soll angenommen werden, daß die Geschwindigkeit der Gasströmung am Reaktoreintritt über den Querschnitt konstant ist. Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofil bilden sich daher gleichzeitig aus. Entsprechende Verhältnisse sind zu beobachten, wenn das Gas aus einem Behälter in den Reaktor einströmt.

In **Bild 4** ist der mittlere Massenbruch der Komponente A als Funktion der Einlauf-Zahl für verschiedene Damköhler-Zahlen einer zu Beginn der Reaktion nicht ausgebildeten Strömung dargestellt. Die Reaktion sei äquimolar und beeinflusst daher das Strö-

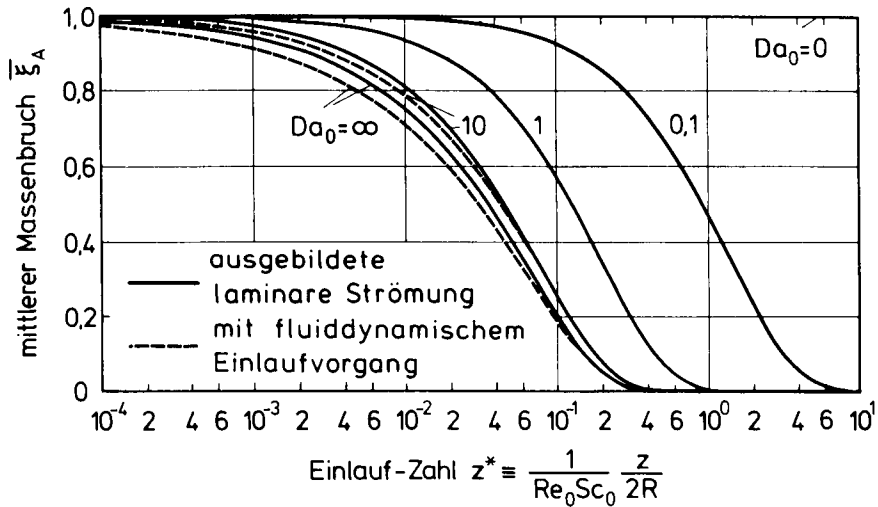


Bild 4:

Der mittlere Massenbruch als Funktion der Einlauf-Zahl für verschiedene Werte der Damköhler-Zahl Da_0 mit und ohne Berücksichtigung des fluiddynamischen Einlaufvorgangs

mungsfeld nicht. Die Funktionsverläufe des mittleren Massenbruches, die sich ergeben, wenn zu Beginn der Reaktion ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil vorliegt, sind ebenfalls in die Darstellung mit aufgenommen worden. Es ist zu erkennen, daß der Stoffumsatz nur im Falle großer Werte der Damköhler-Zahl durch den fluiddynamischen Einlauf beeinflusst wird.

3.4 Der nicht-isotherme Reaktor

Bisher wurden für alle im Reaktor ablaufenden Transportvorgänge konstante Temperaturen angenommen. Die Ergebnisse gelten somit nur für unbeheizte und ungekühlte Reaktoren, in denen die Reaktionen ohne Wärmetönung stattfinden. Praxisnäher sind jedoch nichtisotherme Reaktionsbedingungen.

Zunächst wird angenommen, daß der Reaktor von außen beheizt oder gekühlt wird. Die Temperatur an der Außenwand des Reaktors, sie war bisher konstant, weicht jedoch von der Eintrittstemperatur T_0 ab. Sie wird mit T_a bezeichnet und lautet in dimensionsloser Form

$$T_a^* = T_a/T_0 \quad (29)$$

Dies entspricht dem in der Praxis häufig vorliegenden Fall eines von außen beheizten oder gekühlten Rohrbündelreaktors. Der Wärmetransport erfolgt im Außenraum wesentlich intensiver als in den Rohren. Die Wärmeleitfähigkeit der Rohrwand ist für technische Reaktoren, deren Wandmaterial aus Stahl oder Keramik besteht, um ein

Vielfaches größer als die Wärmeleitfähigkeit des Gases selbst. Die Temperatur an der Rohraußenwand weicht daher nur geringfügig von der Temperatur an der Rohrrinnenwand, dem Reaktionsort, ab. Die Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur kann somit zunächst vernachlässigt werden. Sie nimmt den über die Reaktorlänge konstanten Wert $k^*(T_a^*)$ an und wird im folgenden mit der Damköhler-Zahl Da_0 zu einer modifizierten Damköhler-Zahl

$$Da' = Da_0 k^*(T_a^*) \quad (30)$$

zusammengefaßt. die Temperaturänderung des Gasgemisches im Reaktor wird deshalb nur über die Dichteänderung und die temperaturabhängigen Transportkoeffizienten den Stoffaustausch beeinflussen. Auf Grund des guten Wärmeüberganges durch die Rohrwand ist kein Einfluß unterschiedlicher Reaktionsenthalpien auf den Stoffumsatz zu beobachten.

Um die verschiedenen Einflüsse einer Temperaturänderung im Reaktor auf den Stoffaustausch darstellen zu können, sollen die Transportkoeffizienten zunächst als Konstante angenommen werden. Eine Beheizung oder Kühlung des Reaktors führt deshalb primär nur zu einer Dichteänderung. Das Geschwindigkeitsprofil am Reaktoreintritt sei parabolisch. In **Bild 5** ist der Verlauf des mittleren Massenbruches der Komponente A als Funktion der Einlauf-Zahl für verschiedene Werte der modifizierten Damköhler-Zahl Da' und der Rohraußenwandtemperatur T_a^* dargestellt.

Die Beheizung oder Kühlung des Reaktors führt zu einer Dichteänderung der Gasströmung und damit zu einer Verkürzung bzw. Verlängerung der Verweilzeit des Reak-

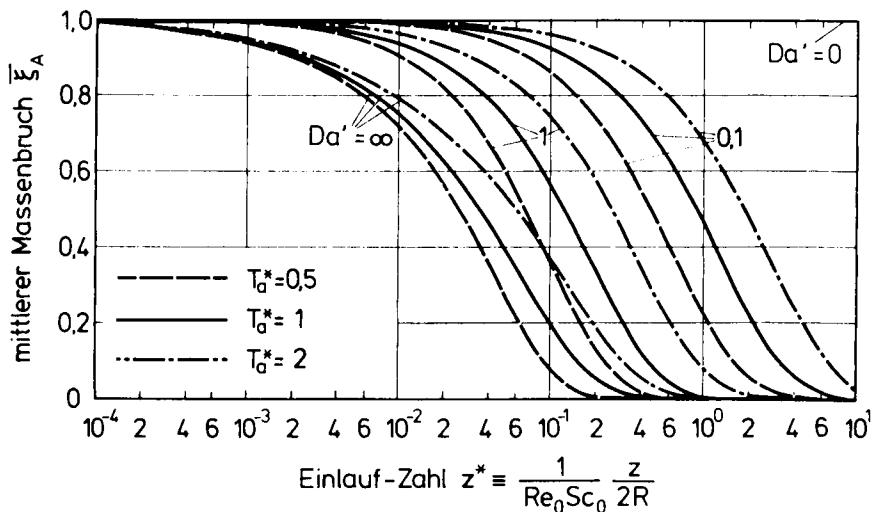


Bild 5:
Der mittlere Massenbruch als Funktion der Einlauf-Zahl
Parameter: Damköhler-Zahl Da' , Temperatur an der Rohraußenwand T_a^*

tionsgases im Reaktor. Die zu einem bestimmten Umsatz benötigte Reaktorlänge ist um so geringer, je länger die Verweilzeit des Gases im Reaktor ist. Eine Kühlung führt somit zu einer Verbesserung des Stoffumsatzes, vorausgesetzt die Transportkoeffizienten sind von der Temperatur unabhängig. Die Änderung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit und damit der Verweilzeit ist direkt proportional der Änderung der mittleren Temperatur im Reaktor. Dichteänderungen bedingt durch Temperaturänderungen haben somit den gleichen Einfluß auf den Stoffaustausch wie Dichteänderungen als Folge einer nichtäquimolaren Reaktion.

Stoff- und Wärmeübergang finden jedoch nicht in jedem Fall im gleichen Abschnitt des Reaktors statt. Kleine Werte der Damköhler-Zahl führen dazu, daß der Wärmeübergang räumlich vor dem Stoffübergang abgeschlossen wird. In diesem Fall weicht die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone am deutlichsten von der im isothermen Reaktor ab. Der Einfluß einer Temperaturänderung ist deshalb unter diesen Umständen besonders ausgeprägt.

3.5 Einfluß von Zündvorgängen auf den Stoffumsatz adiabater Reaktoren

Den bisher beschriebenen Ergebnissen liegt die Annahme einer konstanten Rohraußenwandtemperatur zugrunde. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Rohrwand ist diese Annahme gleichbedeutend mit der Annahme einer konstanten Temperatur an der Rohrrinnenwand. Nun soll am Beispiel des adiabaten Reaktors der Stoff- und Energietransport infolge einer nichtisothermen nicht umkehrbaren Reaktion untersucht werden. Im Falle einer adiabaten Reaktionsführung verbleibt die gesamte freiwerdende Enthalpie einer exothermen Reaktion in der Gasströmung. Die Reaktionsenthalpie einer endothermen Reaktion wird dem Gasstrom entnommen. Stark exotherme oder endotherme Reaktionen führen zu erheblichen Temperaturänderungen im Reaktor. Die Änderung der mittleren Temperatur läßt sich durch eine Energiebilanz für den adiabaten Reaktor aus dem Stoffumsatz und der Reaktionsenthalpie ermitteln.

Stark exotherme oder endotherme Reaktionen können dazu führen, daß die Temperatur am Reaktionsort erheblich von der mittleren Temperatur der Gasströmung abweicht. Hohe Temperaturgradienten sind erforderlich, um die Reaktionswärme vom Reaktionsort in den Gasstrom abzuleiten, bzw. den Wärmebedarf der Reaktion aus dem Gasstrom zu decken. Welche Folgen eine Temperaturänderung der Rohrwand auf den Stoffumsatz hat, läßt sich aus der Randbedingung für den Massenbruch an der Rohrwand Gl. (19) abschätzen. Der Stoffumsatz ist demnach maßgeblich eine Funktion des Verhältnisses aus Reaktionsgeschwindigkeits- und Diffusionskoeffizient. Da die Reaktionsgeschwindigkeit und die Diffusion stark temperaturabhängig sind, wird eine Temperaturerhöhung im Falle einer Reaktion 1. Ordnung zu einem Anstieg der örtlichen Damköhler-Zahl führen, wenn der Temperaturgradient des Reaktionsgeschwindigkeits- größer als der des Diffusionskoeffizienten ist. Dann wird die Wärmeentwicklung einer exothermen Reaktion zu einer Selbstbeschleunigung dieser Reaktion führen. Entsprechend würde eine endotherme Reaktion verzögert werden.

Die Temperatur am Reaktionsort ist durch das Gleichgewicht der dort zu- und abgeführten Enthalpieströme festgelegt. Die durch die Reaktion in den Reaktor eingebrachte Energie wird durch die Reaktionsenthalpie bestimmt. Der durch die Reaktion freigesetzte Enthalpiestrom ist direkt mit dem reagierenden Massenstrom verknüpft. Dieser wird maßgeblich durch die Damköhler-Zahl und der von der Temperatur abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit geprägt. Das Verhältnis der zum Reaktionsort transportierten Massen- und Wärmeströme wird durch die Lewis-Zahl beschrieben. Die Lewis-Zahl lautet

$$Le_0 = \lambda_0 / (Da_0 \varrho_0 c_{p0}), \quad (31)$$

wobei λ_0 der Wärmeleitkoeffizient, D_0 der Diffusionskoeffizient der Komponente A, ϱ_0 die mittlere Dichte und c_{p0} die mittlere spezifische Wärme, Stoffwerte des Gemisches darstellen, die jeweils über den Eintrittsquerschnitt des Reaktors gemittelt sind.

Der Stoffaustausch wird im adiabaten Reaktor von der Reaktionsenthalpie, der Aktivierungsenergie, der Lewis-Zahl und der Damköhler-Zahl beeinflusst. Entsprechende Untersuchungen für den turbulent durchströmten Reaktor wurden von Asbeck [6] durchgeführt. Im folgenden soll der Einfluß der genannten Parameter auf den Stoffaustausch im laminar durchströmten Reaktor dargestellt werden.

In **Bild 6** ist die Reaktionsenthalpie als Parameter eingetragen. Von besonderer technischer Bedeutung sind exotherme Reaktionen. Aus diesem Grunde sollen lediglich positive Werte der Reaktionsenthalpie betrachtet werden. Für kleine Werte der

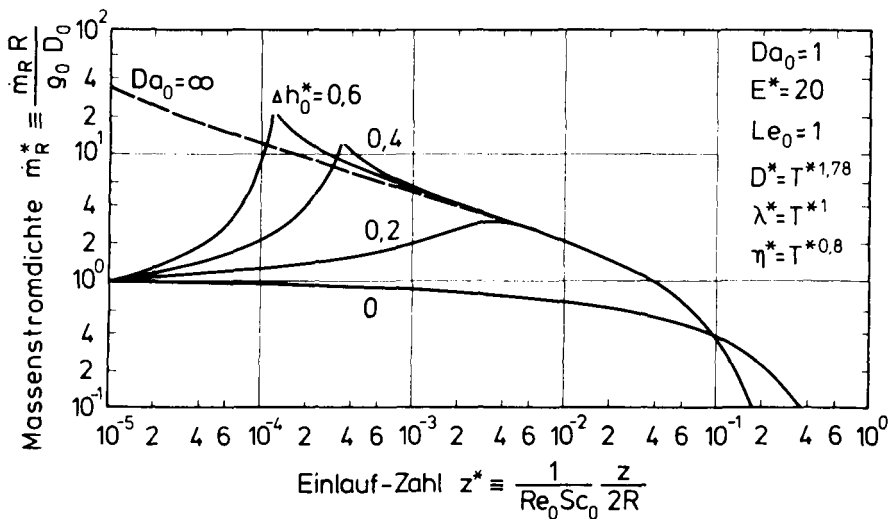


Bild 6:

Die reagierende Massenstromdichte als Funktion der Einlauf-Zahl
Parameter: Reaktionsenthalpie Δh_0^*

Einlauf-Zahl nähert sich die reagierende Massenstromdichte einem Grenzwert, da die Reaktion unmittelbar am Reaktoreintritt zu keinem bedeutenden Stoffumsatz führt.

Mit zunehmende Werten der Einlauf-Zahl steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch die Wärmeentwicklung der Reaktion exponentiell an. Der ursprünglich durch die Reaktion gehemmte Stoffumsatz wird zunehmend durch die Diffusion kontrolliert. Die Wandkonzentration nimmt stark ab, so daß schließlich die stark temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit ihren Einfluß auf den Stoffumsatz verliert. Die reagierende Massenstromdichte nimmt ebenfalls ab und nähert sich den Werten, die sich ergeben, wenn der Stoffumsatz vom Rohreintritt an durch die Diffusion kontrolliert wird ($Da = \infty$). Die Reaktion kommt schließlich zum Erliegen. Im Falle stark exothermer Reaktionen kann es unter bestimmten Bedingungen zu einem sprunghaften Übergang von der Reaktionshemmung zur Diffusionshemmung kommen. Dieser Vorgang wird als Zünden bezeichnet.

Der sprunghafte Übergang von der Reaktions- zur Diffusionshemmung spiegelt sich in einem extremen Anstieg der Massenstromdichte wieder. Dabei treten örtlich größere Werte des reagierenden Massenstromes auf als im Falle einer bereits am Reaktoreintritt diffusionskontrollierten Reaktion. Die Ursache liegt darin, daß in der Zone des Reaktors, in der das Zünden stattfindet, Temperatur- und Konzentrationsprofile vorliegen, die denen eines diffusionskontrollierten Stoffumsatzes am Rohreintritt entsprechen. Da eine Voraussetzung für das Zünden die starke Wärmeentwicklung durch die Reaktion ist, ist das Zünden um so ausgeprägter je größer die Reaktionsenthalpie

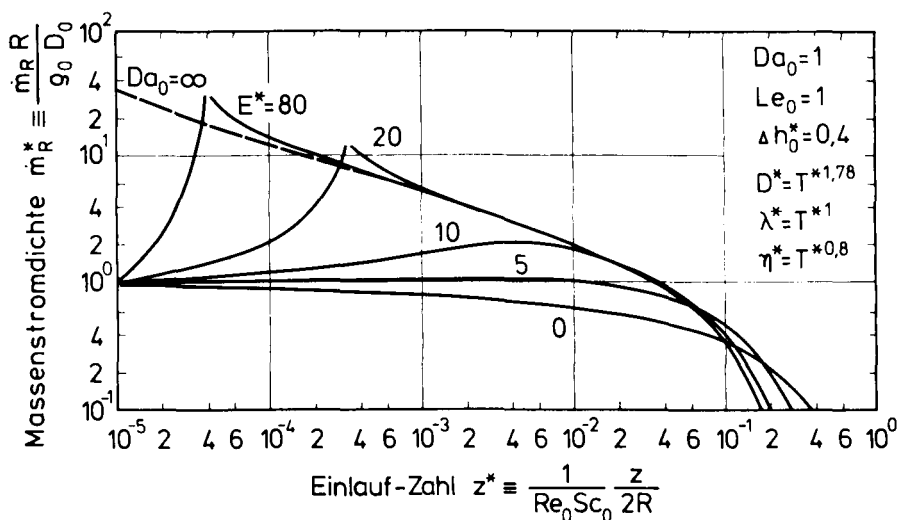


Bild 7:

Die reagierende Massenstromdichte als Funktion der Einlauf-Zahl

Parameter: Aktivierungsenergie E^*

ist. Darüber hinaus verlagert sich der Ort des Zündens mit steigenden Werten der Reaktionsenthalpie zu kleineren Rohrlängen.

Der Einfluß der Aktivierungsenergie auf den Stoffumsatz wird im **Bild 7** dargestellt. Die Aktivierungsenergie beeinflusst die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die Reaktion $A \rightarrow \emptyset B$ lautet das Arrheniusgesetz

$$k^* \equiv k/k_0 = e^{E^* (1-1/T^*)}. \quad (32)$$

Es bedeuten $E^* \equiv E/R_g T_0$ die dimensionslose Aktivierungsenergie, R_g die Gaskonstante, T_0 die Eintrittstemperatur und $T^* \equiv T_a/T_0$ die dimensionslose Wandtemperatur, sowie k und k_0 die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten jeweils am Reaktionsort und im Eintrittsquerschnitt.

Je empfindlicher die Reaktion auf Temperaturänderungen reagiert, desto schneller vollzieht sich der Übergang von der Reaktionshemmung zur Diffusionshemmung. Geringe Werte der Aktivierungsenergie können dazu führen, daß der Diffusionskoeffizient eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweist als die Reaktionsgeschwindigkeit. Der durch die Wärmetönung der Reaktion bedingte Temperaturanstieg führt dann zu einer Verringerung der lokalen Damköhler-Zahl und damit zu einer Verschlechterung des Stoffumsatzes. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit führt dann bei geringen Werten der Aktivierungsenergie nur zu einer geringfügigen Erhöhung

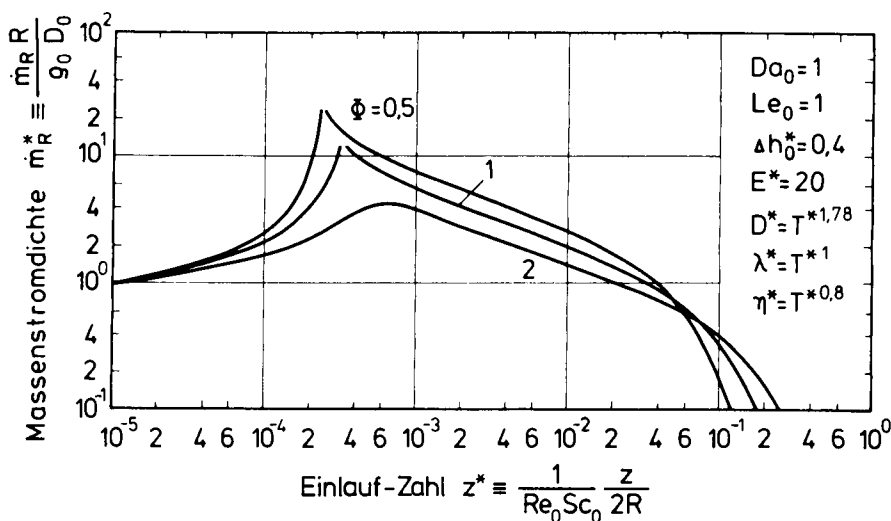


Bild 8:

Die reagierende Massenstromdichte als Funktion der Einlauf-Zahl

Parameter: Stöchiometriefaktor

der örtlichen Damköhler-Zahl. Es findet zwar eine Beschleunigung der Reaktion jedoch kein Übergang von der Reaktions- zur Diffusionshemmung statt. Für die genannten Fälle geht der Funktionsverlauf der reagierenden Massenstromdichte für große Einlauf-Zahlen somit auch nicht in die Grenzkurve $Da_0 = \infty$ über.

Ausgangspunkt der vorgestellten Untersuchungen war der Stoffumsatz für nicht-äquimolare Reaktionen. **Bild 8** dient dazu, den Einfluß der Nichtäquimolarität einer heterogen verlaufenden Reaktion im adiabaten Reaktor darzustellen. Die Kurven geben wiederum den Verlauf der reagierenden Massenstromdichte als Funktion der Einlauf-Zahl wieder. Demnach ist ein besonders ausgeprägter Anstieg der Massenstromdichte zu beobachten, wenn die Reaktion zu einer Volumenstromabnahme führt. Die Folgen einer nichtäquimolaren Reaktion auf den Stoffumsatz wurden oben schon hinreichend erläutert. Der gewünschte Umsatz einer volumenvermindernden Reaktion erfolgt in einem kürzeren Rohr als der einer volumenvermehrenden Reaktion. Die Folge ist eine größere reagierende Massenstromdichte und somit ein deutlicher Temperaturanstieg am Reaktionsort. Darüber hinaus wird der Energietransport durch die Radialgeschwindigkeit behindert, die für $\phi < 1$ und kleine Werte der Einlauf-Zahl zur Rohrwand gerichtet ist. Die Folge ist ein zusätzlicher Anstieg der Reaktionstemperatur. Die Selbstbeschleunigung der Reaktion ist entsprechend ausgeprägter.

3.5 Parametersensitivität des Zündens

Der sprunghafte Übergang von der Reaktions- zur Diffusionshemmung, der als Zünden der Reaktion bezeichnet wird, ist nur oberhalb einer bestimmten Eintrittstemperatur, der sog. Zündtemperatur des Reaktionsgemisches im adiabaten Rohrreaktor zu beobachten. Wird seine Temperatur gesenkt, so tritt unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sog. Löschttemperatur, ein Verlöschen der Reaktion ein. Zünd- und Löschttemperatur unterscheiden sich. Sie zeigen eine große parametrische Empfindlichkeit, insbesondere, wenn die Reaktorwände nicht adiabat sind. Dann findet eine zusätzliche Aufheizung oder Kühlung des Reaktionsgemisches am Reaktionsort statt. Eigenberger und Schuler [15] sowie Young und Finlayson [16] haben diese Fälle untersucht. Sie stellen fest, daß stationäre Temperatur- und Konzentrationsprofile sowie deren parametrische Empfindlichkeit im Bereich gezündeter Reaktionen auf theoretischem Wege zu ermitteln sind. Hierfür ist es notwendig, neben der radialen Konduktion und Diffusion auch die axiale Wärmeleitung in der Rohrwand zu berücksichtigen. Abschätzungen wurden durchgeführt mit den für Transportvorgänge ohne chemische Reaktion in Wandnähe bekannten Wärmeübergangskoeffizienten. Die unter dieser Annahme errechneten parametrischen Empfindlichkeiten mehrfach stationärer Temperatur- und Konzentrationsprofile in Rohrreaktoren werden von Young und Finlayson [16] mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Sie zeigten keine Übereinstimmung. Die Annahmen können somit nicht angewendet werden, um mehrfach stationäre Zustände exothermer Rohrreaktoren zu untersuchen. Hierzu sind verfeinerte mathematische Methoden notwendig.

4. Zusammenfassung

Für ein laminar gasförmig durchströmtes Reaktionsrohr, an dessen Innenfläche eine nichtäquimolare heterogene Reaktion mit Wärmetönung abläuft, wird die wechselseitige Beeinflussung von Stoff-, Wärme- und Impulstransport sowie der chemischen Reaktion theoretisch untersucht.

Im Mittelpunkt der Untersuchung stehen die Auswirkungen

- der Nichtäquimolarität der Reaktion
- des chemischen Gleichgewichtes
- der Beheizung oder Kühlung des Reaktors und
- der in adiabaten betriebenen Reaktoren auftretenden Zünderscheinungen

auf den Stoffumsatz. Die Ergebnisse werden vornehmlich anhand der Konzentrationsprofile erläutert.

Die Berechnungen zeigen, daß der Stoffumsatz maßgeblich durch die Verweilzeit des Reaktionsgases im Reaktor beeinflusst wird. Dichteänderungen bedingt durch eine nichtäquimolare Reaktion oder durch eine Beheizung bzw. Kühlung des Reaktors führen zu einer deutlichen Änderung der Verweilzeit und damit zu einer Änderung des Stoffumsatzes. Ist die chemische Reaktion umkehrbar, so verlangsamt sich der Stoffumsatz. Der Stoffumsatz ist in diesem Fall nicht vollständig. Die Konzentration im Reaktor nähert sich asymptotisch einem endlichen Grenzwert, der durch die Größe der Massenwirkungskonstanten festgelegt ist. Unter den variablen Transportkoeffizienten hat besonders der stark temperaturabhängige Diffusionskoeffizient einen großen Einfluß auf den Stoffumsatz im Bereich der Diffusionshemmung. Im Einlaufbereich eines adiabaten Reaktors können bei exothermen Reaktionen Zünderscheinungen auftreten. Die Bedingungen hierfür hängen vom Zusammenwirken von Stoff- und Wärmeübergang sowie der Reaktionskinetik ab. Die parametrische Empfindlichkeit der nach dem Zünden sich einstellenden stationären Temperatur- und Konzentrationsprofile wurden für eine Reaktion erster Ordnung in Abhängigkeit von der Reaktionsenthalpie, der radialen Wärmeleitung und Diffusion im Fluid sowie der reaktionskinetischen Parameter untersucht. Die Ergebnisse sind graphisch in Form der örtlichen Massenstromdichten als Funktion der Reaktorlänge dargestellt.

Literatur

- [1] S. Quest: Stoffaustausch in Rohrreaktoren; Diss. Univ. Hannover, 1986.
- [2] G. Damköhler: Einfluß von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei chemisch-technischen Reaktionen; Der Chemie-Ingenieur, Band 3, 1. Teil, S. 359–485, Leipzig 1937.
- [3] F. Fetting: Das Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Transportprozessen bei der katalytischen Umwandlung von Para- und Ortho-Wasserstoff an Palladium; Habilitationsschrift, Hannover 1962.
- [4] H. Brauer, H. Schlüter: Konvektiver Stoffaustausch mit heterogener chemischer Reaktion; Chem. Ing. Techn. 37 (1965) 11, 1107/1117.

- [5] A. Seifert, H. Schmidt: Stoffaustausch bei heterogener chem. Reaktion beliebiger Ordnung im Rohrreaktor; *Chem. Ing. Techn.* 39 (1967) 9/10, 593/601.
- [6] V. Asbeck: Berechnung des Stoff- und Energietransports der turbulenten Rohrströmung unter Berücksichtigung einer isothermen heterogenen Reaktion beliebiger Ordnung; *Dissertation Universität Berlin* (1971).
- [7] R. Rennhack: Einfluß der Molzahländerung auf den chemischen Umsatz gasdurchströmter Reaktoren; *Chem. Ing. Techn.* 38 (1966) 7, 711/716.
- [8] Z.K. Telli: Theoretische Untersuchung der Molzahländerungseffekte im Strömungsreaktor; *Dissertation Technische Universität Wien* (1972).
- [9] H.F. Bauer: Diffusion, convection and chemical reaction in a circular cylindrical tube; *Chem. Ing. Tech.* 47 (1975) 20, 861.
- [10] Vi-D. Dang, M. Steinberg: Laminar flow mass transfer with axial diffusion in a tube with chemical reaction; *Chem. Eng. Science* 32 (1977), 326/328.
- [11] D.L. Ulrichson, R.A. Schmitz: Chemical reaction in the entrance length of a tubular reactor; *Ind. & Eng. – Chemistry Fundamentals* 4 (1965) 1, 2/7.
- [12] C.-Y. Chang, Y.-T. Chern: Laminar heat and mass transfer with arbitrary order heterogeneous and homogeneous reactions; II. In an circular tube; *Chem. Eng. J.* 32 (1986) 2, 117/120.
- [13] P. Murray, G.F. Carey: Finite element analysis of man transport through a viscous fluid with reaction; *Chem. Eng. Sci* 42 (1987) 12, 2833–2846.
- [14] G. Eigenberger: Stabilität und Dynamik heterogen katalytischer Reaktionssysteme; *Chem. Ing. Technik* 50 (1978) 12, 924–933.
- [15] G. Eigenberger, H. Schuler: Reaktorstabilität und sichere Reaktionsführung; *Chem.-Ing. Techn.* 58 (1986), 655/665.
- [16] L.C. Young, B.A. Finlayson: Mathematical models of the monolith catalytic converter; *AIChE Journal* 22 (1976) 2, 331/353 und 25 (1979) 1, 192/196.